第29卷 第2期
2015 年 2 月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 2
February 2015

# 增氮对钒微合金化钢连续冷却相变行为的影响*

马江南 杨才福 王瑞珍

(钢铁研究总院工程用钢所 北京 100081)

**摘 要** 用热膨胀仪测定了3种不同钒、氮含量试验钢的CCT曲线, 观察了在不同冷速下的组织, 分析了钒的析出行为, 计算了各形核基底与铁素体的晶格平面点阵错配度, 研究了增氮对钒微合金化钢连续冷却相变行为的影响。结果表明, 增氮促进了铁素体的形成, 提高了试验钢的相变开始温度, 也提高了形成全贝氏体组织的临界冷却速率; 在冷速0.8-1.6℃/s范围内, 低氮钢的显微组织为粒状贝氏体+板条贝氏体, 而在增氮钢内则有大量的针状铁素体; 在低氮钢中钒主要在相变前后析出, 析出物以VC为主, 增加钒含量只能提高其析出量, 不能改变析出温度和析出物的成分; 而增氮后钒在奥氏体内析出, 以VN为主; 在900℃, 奥氏体、VC和VN与铁素体的平面点阵错配度分别为6.72%、3.89%和1.55%, VN与铁素体存在近似共格的低能界面, 能作为铁素体优先形核位置, 有效促进铁素体形成。

**关键词** 金属材料, 钒微合金化, 连续冷却相变, 增氮, 平面错配度, 晶内铁素体形核

**分类号** TG142 文章编号 1005-3093(2015)02-0120-07

# Effect of Nitrogen Addition on Continuous Cooling Transformation Behavior of Vanadium Microalloyed Steels

MA Jiangnan** YANG Caifu WANG Ruizhen

*(Department of Engineering Steels, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)*

*Supported by MIIT High-Tech Ship Research Project.

Manuscript received May 27, 2014; in revised form November 15, 2014.

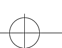
*To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)62183600, E-mail: mjn1999@163.com

**ABSTRACT** Effect of nitrogen addition on continuous cooling transformation behavior of vanadium microalloyed steels was investigated. Therefor, CCT curves of three experimental steels with different vanadium and nitrogen content were measured by thermal dilatometer; the microstructural evolution of the steels with the varying cooling rates was characterized; their precipitation behavior was tracked, and planer lattice misfit degree of the precipitates with the ferrite matrix was calculated. The results show that ferrite transformation is promoted by nitrogen addition, and the starting temperature of transformation and the critical cooling rate for full bainite transformation are increased as well. For cooling rates in a range 0.8-1.6℃/s, the microstructure of steels with low nitrogen consists of granular bainite + lath like bainite, while acicular ferrite also exists; during or after the γ-α transformation vanadium compounds in low nitrogen steels precipitate mainly as VC, the quantity of which increases with the increasing vanadium content. However, for the steel rich in nitrogen, vanadium compounds precipitate as VN in austenite at high temperature. The lattice misfit degree of ferrite with the precipitates of austenite, VC and VN, which occurred at 900℃are 6.72%, 3.89% and 1.55% respectively. It indicates that VN precipitates act as preferential nucleation sites for ferrites and promote the ferrite transformation.

**KEY WORDS** metallic materials, vanadium microalloying, continuous cooling transformation, nitrogen addition, planar lattice misfit degree, intragranular ferrite nucleation

采用TMCP(thermo-mechanical controlled process)工艺生产的贝氏体钢有良好的经济性和较好的强韧性匹配, 广泛应用于海洋平台、压力容器和船舶制造等领域。但是与调质钢相比, 贝氏体钢的韧性仍然有待提高。微合金化是一个重要的解决方法, 利用合金元素的析出控制微观组织, 从而提高韧性[1]。钒是最常用的一种微合金元素, 与铌、钛相比, 钒在奥氏体中的溶解度大, 而且VN的溶解度要小于VC, 即

* 工信部高技术船舶科研项目—基于IMO标准的船用耐蚀钢应用技术研究资助。
2014年5月27日收到初稿; 2014年11月15日收到修改稿。
本文联系人: 马江南



VN更容易析出, 这一特性促进了钒氮复合微合金化技术的应用。在以往的研究中, 主要用钒在铁素体中析出V(C, N)产生沉淀强化[2]。而近年的研究结果表明, 在钒微合金钢中添加氮可促进晶内铁素体相变, 从而提高韧性。Tsunekage等[1, 3]认为, 奥氏体内析出的MnS能促进晶内铁素体形核, 而钒在的MnS上形核析出能加强这种作用。Siwecki等[1, 4]的研究表明, 增加氮含量促使V(C, N)在奥氏体中析出。Ishikawa[5, 6]认为V(C, N)与铁素体有Baker-Nutting位向关系, 其晶界点阵错配度和界面能低, 能作为晶内铁素体的形核位置促进针状铁素体相变。Capdevila[7]发现, 在高氮的钒微合金钢内即使没有MnS析出, 针状铁素体也可在V(C, N)的析出物上形核。在TMCP生产工艺中, 为了优化钢的组织和性能需要控制轧制温度和冷却速率, 这就要了解钢在不同冷速下的相变行为。本文针对钒氮复合微合金化技术在控轧控冷中的应用, 研究钒、氮含量对试验钢连续冷却相变行为的影响, 通过分析钒、氮元素的析出行为, 以及钒的两种析出物VC和VN对相变的影响, 探讨增氮对钒微合金化钢的作用。

## 1 实验方法

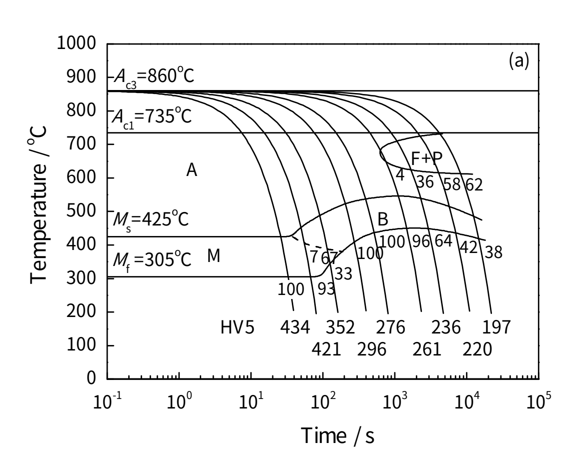
试验钢的化学成分列于表1。以VM为基础成分的钒微合金化钢, 含钒0.1%, 氮29×10$^{-6}$, NH在基础成分上增加氮至210×10$^{-6}$, VH在基础成分上增加钒至0.23%。

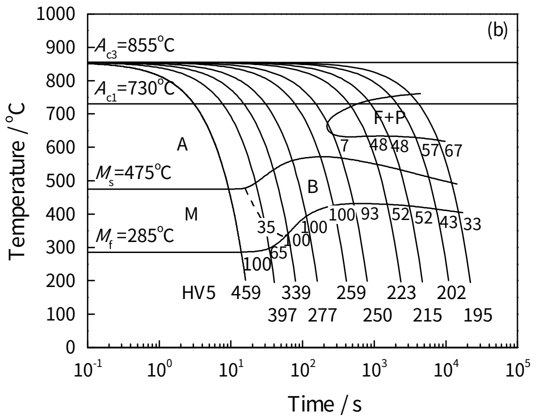
采用真空感应炉冶炼试验钢, 浇注50 kg钢锭, 在1200℃保温2 h, 锻造出直径12 mm的棒材, 开锻温度为1150℃, 终锻温度高于950℃。对试验钢进行1200℃×1 h的均匀化处理, 然后加工成直径3 mm、长度10 mm的热膨胀试样。在Formaster-F Ⅱ全自动相变仪上测定其CCT曲线, 奥氏体化温度1000℃, 保温10 min, 冷却速率分别为40、16、8、4、1.6、0.8、0.28、0.14、0.06、0.03℃/s。取试样热电偶焊点处横截面, 经机械研磨、抛光后用4%硝酸酒精溶液腐蚀, 在Olympus GX51金相显微镜上观察试验钢组织, 用恒一VH-5维氏硬度计测量试样的HV5硬度。

使用相图计算软件Thermo-Calc计算3种试验钢中析出相随温度的变化以及碳、氮在钒析出物中的占位分数, 使用TCFE7数据库。

## 2 结果和讨论

### 2.1 增氮对试验钢CCT曲线的影响



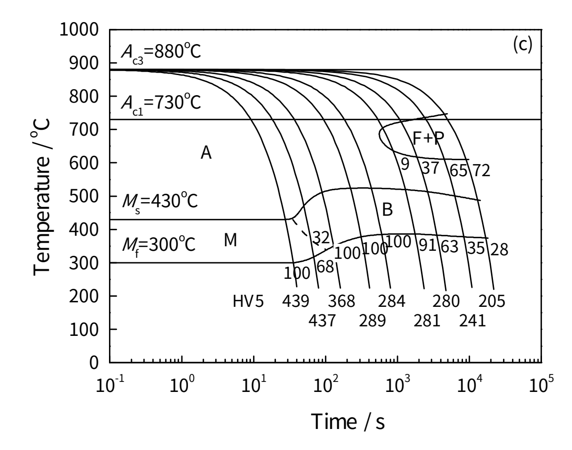



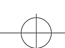

**图1** 试验钢VH、VM和NH的CCT曲线

**Fig.1** CCT curves of the experimental steels, (a) VM, (b) NH, (c) VH

**表1** 试验钢化学成分

**Table 1** Chemical composition of the experimental steels (mass fraction, %)

| Steel | C | Si | Mn | Mo | V | N | Ti | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| VM | 0.17 | 0.35 | 1.51 | 0.57 | 0.10 | 0.0029 | <0.005 | 0.006 |
| NH | 0.18 | 0.34 | 1.45 | 0.54 | 0.09 | 0.0210 | <0.005 | 0.004 |
| VH | 0.17 | 0.34 | 1.55 | 0.57 | 0.23 | 0.0031 | <0.005 | 0.005 |



试验钢的CCT曲线如图1所示，用金相法测定不同冷速下各种相的体积分数，已在曲线上标出。表2列出了3个试验钢的临界相变温度。可以看出，3个试验钢的$A_{c1}$差别不大。基础钢VM的$A_{c3}$温度为860℃，NH的$A_{c3}$比VM略低5℃，而VH的$A_{c3}$温度比VM增加了20℃。VH中钒含量比VM增加了0.13%，钒是铁素体稳定元素[8]，能提高碳在铁素体中的溶解度，扩大铁素体相区，因而能提高奥氏体相变完成的温度。另外，加热时奥氏体相变是一个形核和晶界迁移的过程，在相变完成前钒元素可以析出物或固溶的状态存在，析出物对晶界的钉扎作用[9]以及固溶钒原子的拖拽作用[10, 11]都能阻碍奥氏体相变过程。用Thermo-Calc计算了试验钢中钒析出物、铁素体相和奥氏体相质量分数随温度变化，如图2所示，VM、NH和VH中钒析出物的质量分数分别为0.003、0.001和0.008，提高钒含量的VH钢中的析出物含量明显比VM和NH钢的高，析出物钉扎晶界阻碍了奥氏体相变，提高了$A_{c3}$温度。

**表2** 试验钢临界相变温度

**Table 2** Critical transformation temperature of experimental steels

| Steel | $A_{c1}$/℃ | $A_{c3}$/℃ |
|---|---|---|
| VM | 735 | 860 |
| NH | 730 | 855 |
| VH | 730 | 880 |

VM、NH和VH获得全贝氏体的临界冷速分别为0.8、1.6和0.8℃/s，增氮的NH钢其铁素体转变曲线左移，在0.8℃/s的冷速下仍然得到7%的铁素体组织。表3给出了不同冷速下试验钢的相变开始温度$T_s$。可以看到，NH在各个冷速下的相变开始温度都明显高于VM和VH。这说明，增氮能促进铁素体形成，同时也提高了试验钢的相变开始温度。NH中的氮主要与钒结合作用，氮含量对钒的析出行为有重要影响。根据相计算的结果(图2)，NH中V(C, N)开始析出温度高于1100℃(图2b)。即在奥氏体区就有大量析出，低温下(Mo, V)C的析出量极小，钒主要是以V(C, N)的形式析出。在奥氏体内析出的V(C, N)可能成为铁素体的形核位置[5]，促进铁素体相变，使相变在较高的温度发生。而在VM (图2a)和VH(图2c)中，V(C, N)在900℃左右开始析出，在790℃左右时析出量达最大。温度继续降低时V(C, N)含量迅速下降，钒主要以(Mo, V)C的形式析出。考虑到计算的是热力学平衡态的情况，在实际轧钢过程中V(C，N)析出还需要克服形核界面能，析出应在更低的温度下发生。即VM和VH中钒的析出发生在相变时或相变后，在铁素体内的析出只能起到沉淀强化作用，而对铁素体相变行为没有影

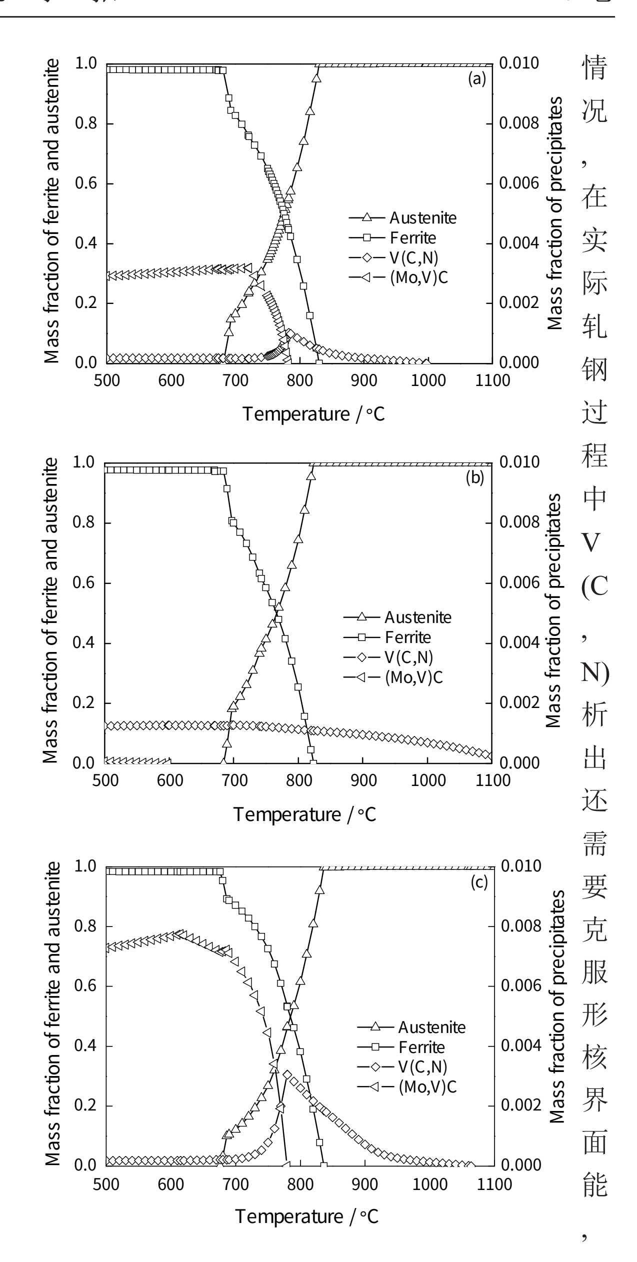



**图2** 平衡态不同温度下各相的含量

**Fig.2** Evolution of phases in experimental steels, (a) VM, (b) NH, (c) VH

**表3** 试验钢不同冷速下的相变开始温度$T_s$

**Table 3** Transformation starting temperature of experimental steels at different cooling rates

| Cooling rate / ℃/s | $T_s$/℃ | | |
|---|---|---|---|
| | VM | NH | VH |
| 4.2 | 489 | 561 | 508 |
| 1.6 | 521 | 570 | 522 |
| 0.8 | 535 | 675 | 525 |
| 0.28 | 685 | 723 | 697 |

响。

### 2.2 显微组织

试验钢在不同冷速下的微观形貌如图3所示。可以看到, 在相同冷速下VM与VH的组织接近, 冷速为1.6和0.8℃/s时VM和VH内形成粒状贝氏体+板条贝氏体组织(图3a, b, g, h), 贝氏体板条在原奥氏体晶界上形核, 呈束状贯穿晶粒; 冷速为0.28℃/s时出现少量的铁素体(图3c, i), VM和VH内铁素体体积分数分别为4%和9%。NH钢的组织则表现出较大差异: 冷速为1.6℃/s和0.8℃/s时为粒状贝氏体+针状铁素体(图3d, e), 针状铁素体长轴方向呈随机分布; 冷速为0.28℃/s时为铁素体+贝氏体组织(图3f), 铁素体体积分数达到48%。在高冷速下增氮促进了试验钢内针状铁素体的形成, 在低冷速下促进了铁素体形成。

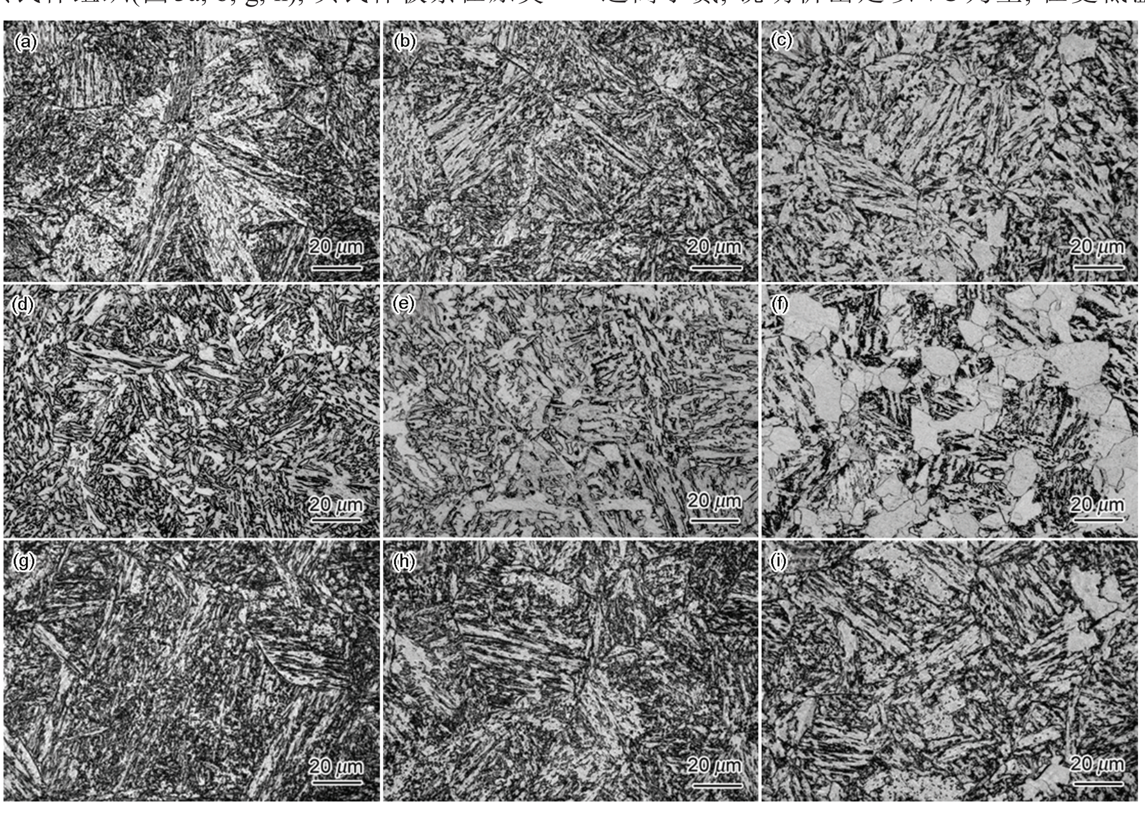



**图3** 试验钢在不同冷速下的组织

**Fig.3** Microstructure of experimental steels cooled at the cooling rate of 1.6℃/s (a, d, g), 0.8℃/s(b, e, h) and 0.28℃/s (c, f, i), (a-c) VM, (d-f) NH, (g-i) VH

在奥氏体内析出的V(C, N)与铁素体之间具有近似共格的低能界面[12], 在铁素体相变时能作为优先形核位置, 促进铁素体形成。但是从图2c可以看到, VH中的钒虽然析出温度较低, 但也有一部分是在奥氏体内形成的, 显然这些在奥氏体内的钒析出物没有促进铁素体相变的作用。为此分析3种钢内钒析出物的成分, 计算了3种试验钢钒析出物的碳、氮占位分数, 如图4所示。可以看出, 在NH内氮一直占主导地位, 说明析出以VN为主。VM和VH内V(C, N)析出物的碳、氮占位分数变化类似, 在温度区间700-900℃内对应着V(C, N)析出量最大的温度(图2a, c)。碳的占位分数远高于氮, 说明析出是以VC为主, 在更低温度下钒以(Mo, V)C的形式析出, 因此低氮钢中的钒析出以VC为主。

VN和VC虽然有近似的晶体结构, 但其晶格常数有一定差别, 两者与铁素体之间的晶格点阵错配度存在差异, 可能对铁素体的形成产生不同的影响。Turnbull and Vonnegut[13]提出基底的非均匀形核作用取决于其与形核相之间的点阵错配度, 并定义了一维错配度

$$\delta = \frac{\left| a_s - a_n \right|}{a_n} \tag{1}$$

式中$\delta$为基底相与形核相的错配度, $a_n$为形核相的低指数晶面晶格常数, $a_s$为基底的低指数晶面晶格常数。Baker[14]计算了VC与铁素体的错配度, 在$\alpha$-Fe {100}面上$[200]_{VC}$与$[110]_{\alpha\text{-Fe}}$方向的错配度只有3%, 而在$[001]_{VC}$和$[001]_{\alpha\text{-Fe}}$方向上其点阵错配度为30%。Bramfitt[14, 15]在一维错配度的基础上进一步发展, 针

对不同晶格类型的物质间匹配，提出了二维错配度(平面错配度)

$$\delta_{(hkl)_n}^{(hkl)_s}=\sum_{i=1}^{3}\frac{\dfrac{\left|d_{[uvw]_s^i}\cos\theta-d_{[uvw]_n^i}\right|}{d_{[uvw]_n^i}}}{3}\times 100\% \qquad (2)$$

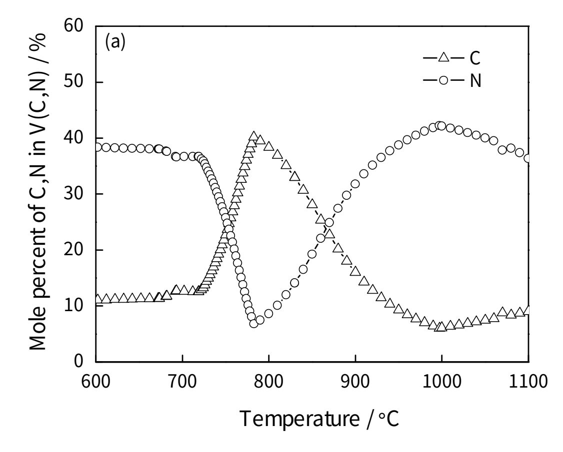
式中$(hkl)_s$为基底的一个低指数晶面，$[uvw]_s$为晶面$(hkl)_s$上的一个低指数方向，$(hkl)_n$为形核相的一个低指数晶面，$[uvw]_n$为晶面$(hkl)_n$上的一个低指数方向，$d_{[uvw]s}$为沿$[uvw]_s$方向的原子间距，$d_{[uvw]n}$为沿$[uvw]_n$方向的原子间距，$\theta$为$[uvw]_s$与$[uvw]_n$的夹角。

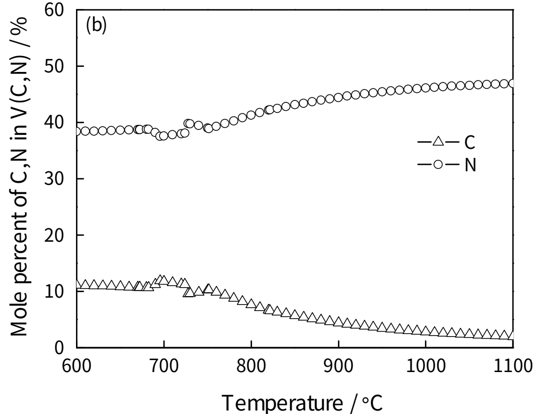
使用式(2)计算奥氏体、VC和VN与铁素体之间的平面点阵错配度。一般认为，相变中铁素体与奥氏体存在K-S关系[16]($\{111\}\gamma//\{110\}\alpha$, $<110>\gamma//<111>\alpha$)，VC和VN与铁素体存在B-N关系[6]($\{100\}_{V(C,N)}//\{100\}\alpha$, $<010>_{V(C,N)}//<011>\alpha$)。因此，计算铁素体与奥氏体错配度时选择$(111)\gamma//(110)\alpha$作为惯习面，如图5a所示，计算VC, VN与铁素体错配度时选择$(100)_{VC,VN}//(100)\alpha$作为惯习面，如图5b和c所示。

设铁素体在900℃形核，各相的晶体学数据如表4所示[17, 18]。根据物相的热膨胀系数推算其在900℃时的晶格常数。计算结果表明，奥氏体、VC和VN与铁素体的错配度分别为6.72%、3.89%和1.55%，VN与铁素体之间的错配度最小，因此更容易成为晶内铁素体形核的位置，促进铁素体相变。增氮的NH中钒在奥氏体中以VN析出，能有效促进铁素体晶内形核，形成针状铁素体组织，也提高了铁素体的相变开始温度。

### 2.3 硬度

图6给出了各冷速下试验钢的HV5硬度，试验钢在各冷速下的硬度呈VH > VM > NH。NH内的氮化钒析出促进了铁素体的形成，即使在高冷速下



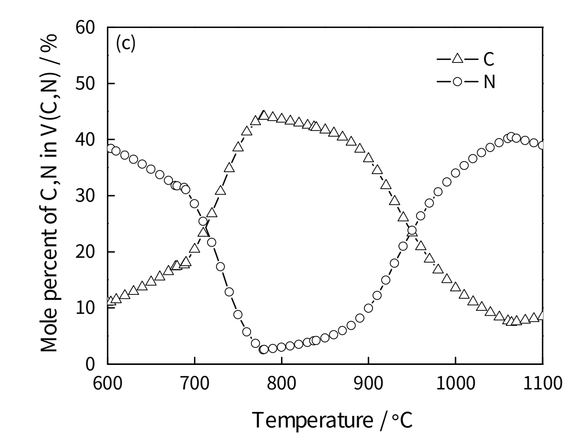




**图4** 试验钢V(C, N)析出中的C, N占位分数

**Fig.4** Molar fraction of C and N in vanadium precipitation in VM (a), NH (b) and VH (c)

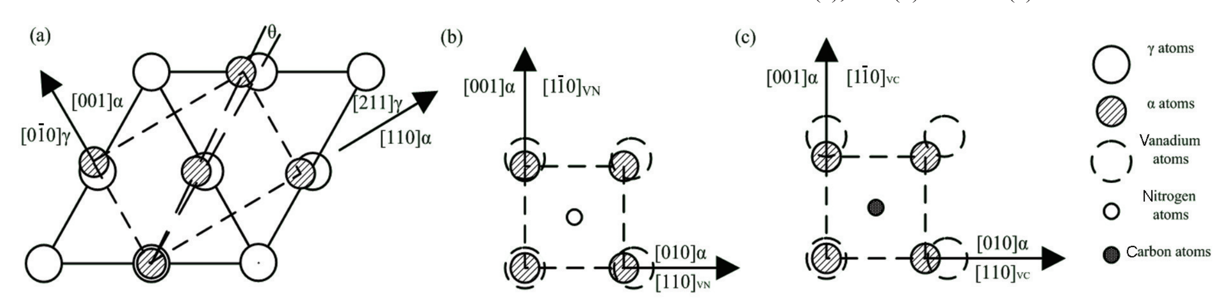



**图5** 晶体学位向关系示意图

**Fig.5** Crystallographic relationships at the interface between (a) austenite and ferrite with K-S relationship, $(111)\gamma//(110)\alpha$, (b) VN and ferrite with B-N relationship $(100)_{VN}//(100)\alpha$, (c) VC and ferrite with B-N relationship $(100)_{VC}//(100)\alpha$

也存在部分针状铁素体, 降低了硬度。在高冷速下VM和VH的微观组织为粒状贝氏体+板条贝氏体, 在低冷速下其贝氏体含量也远大于NH, 粒状贝氏体中存在大量的硬质相MA岛, 板条贝氏体的板条界上也分布着长条状的MA组元, 因而其硬度较高。

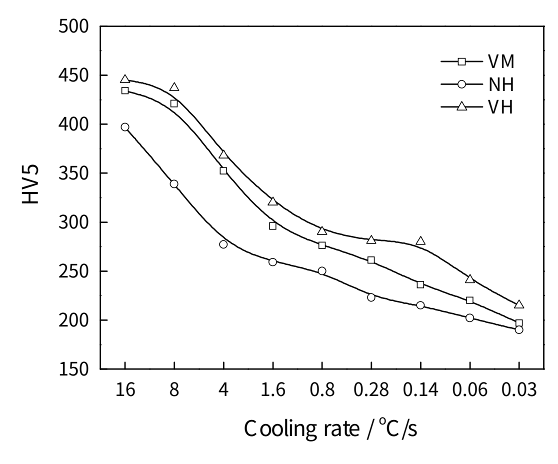



**图6** 在不同冷速下试验钢的维氏硬度

**Fig.6** Vickers- hardness of experimental steels cooled at different rates

同时, VH的钒含量比VM高0.13%, 产生更大的析出强化作用, 因而VH的硬度大于VM。

## 3 结　论

1. 在钒微合金钢中提高氮含量可促进铁素体相变、提高相变开始温度和形成全贝氏体组织的临界冷却速率。

2. 增氮后钒在奥氏体区析出, 析出物主要为VN。在低氮钢中钒在$\gamma$-$\alpha$相变前后析出, 析出物主要为VC。增加钒含量能够增加析出量, 但对析出温度和析出物成分影响不大。

3. 奥氏体、VC和VN与铁素体的平面点阵错配度分别为6.72%、3.89%和1.55%, VN与铁素体的错配度最小, 能成为铁素体的优先形核位置, 促进铁素体的形成。

**表4** 铁素体形核基底相晶体学数据

**Table 4** Crystallographic data for the effective nucleating agents

| Compound | Crystal system | Room temperature lattice parameter $a_0$/nm | Linear thermal coefficient of expansion/$10^{-6}$/K | $a_0$ at 900℃/nm | Planar disregistry with ferrite/% |
|---|---|---|---|---|---|
| VN | Cubic NaCl(B1) | 0.4136 | 8.1 | 0.4166 | 1.55% |
| VC | Cubic NaCl(B1) | 0.4182 | 7.2 | 0.4262 | 3.89% |
| γ Fe | FCC | - | - | 0.36468 | 6.72% |
| α Fe | BCC | - | - | 0.29008 | - |

## 参 考 文 献


1 N. Tsunekage, K. Kobayashi, H. Tsubakino, Influence of sulphur and vanadium additions on toughness of bainitic steels, Materials Science and Technology, **17**(7), 847(2001)

2 Rune Lagneborg, Tadeusz Siwecki, Stanislaw Zajac, Bevis Hutchinson, *The Role of Vanadium in Microallyed Steels* (Stockholm, The Scandanavian Journal of Metallurgy, 1999)p.15

3 K. Nakai, T. Sakamoto, R. Asakura, Y. Kotani, N. Isomura, S. Kobayashi, M. Hamada, Y. Komizo, Nucleation of bainite at small angle dislocation network in austenite and its effects on mechanical properties in steels, ISIJ International, **51**(2), 274(2011)

4 Dragomir Glisic, Nenad Radovic, Ankica Koprivica, Abdunnaser Fadel, Djordje Drobnjak, Influence of reheating temperature and vanadium content on transformation behavior and mechanical properties of medium carbon forging steels, ISIJ International, **50**(4), 601 (2010)

5 Tadeusz SIWECKI, Vanadium microalloyed bainitic hot strip steels, ISIJ International, **50**(5), 760(2010)

6 F. Ishikawa, T. Takahashi, T Ochi, Intragranular ferrite nucleation in medium- carbon vanadium steels, Metallurgical and Materials Transactions A, **25A**(5), 929(1994)

7 F. Ishikawa, T. Takahashi, The formation of intragranular ferrite plates in medium-carbon steels for hot-forging and its effect on the toughness, ISIJ International, **35**(9), 1128(1995)

8 C. Capdevila, C. Garcia-mateo, J. Chao, F. G. Caballero, Effect of V and N precipitation on acicular ferrite formation in sulfur-lean vanadium steels, Metallurgical and Materials Transactions A, **40A**(3), 522(2009)

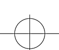
9 M. J. Crooks, A. J. Garrett-Reed, J. B. Vander Sande, W. S. Owen, The isothermal austenite- ferrite transformation in some deformed vanadium steels, Metallurgical Transactions A, **13**(8), 1347(1982)

10 A. T. Davenport, L. C. Brossard, R. E. Miner, Precipitation in microalloyed high-strength low-alloy steels, Journal of Metals, **27**(6), 21 (1975)

11 S. Yamamoto, C. Ouchi, T. Osuka, The effect of microalloying elements on the recovery and recrystallization in deformed austenite, in: *Conf. Proc. Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite*, edited by A. J. DeArdo, G. A. Ratz and P. J. Wray (Pittsburgh, The Metallurgical Society of AIME, 1982)p. 613

12 J. J. Jonas, I. Weiss, Effect of precipitation on recrystallization in



microalloyed steels, Metal Science, **13**, 238(1979)

13 T. Furuhara, J. Yamaguchi, N. Sugita, G. Miyamoto , T. Maki, Nucleation of proeutectoid ferrite on complex precipitations in austenite, ISIJ International, **43**(10), 1630(2003)

14 B. Bramfitt, The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron, Metallurgical Transactions, **1**(7), 1987(1970)

15 T. N. Baker, Processes, microstructure and properties of vanadium microalloyed steels, Materials Science and Technology, **25**(9), 1083 (2009)

16 PAN Ning, SONG Bo, ZHAI Qijie, WEN Bin, Effect of lattice disregistry on the heterogeneous nucleation catalysis of liquid steel, Journal of University of Science and Technology Beijing, **32**(2), 179(2010)
(潘　宁, 宋　波, 翟启杰, 文　彬, 钢液非均质形核触媒效用的点阵错配度理论, 北京科技大学学报, **32**(2), 179(2010))

17 XU Zuyao, GU Wengui, YU Xuejie, Superledges and carbides in bainite, Acta Metallurgica Sinica, **19**(1), 12(1983)
(徐祖耀, 顾文桂, 俞学节, 贝氏体中的巨型台阶和碳化物, 金属学报, **19**(1), 12(1983))

18 YONG Qilong, YAN Shenggong, PEI Hezhong, TIAN Jianguo, YANG Wenyong, Physical metallurgical data of vanadium in steel, Journal of Iron and Steel Research, **10**(5), 63(1998)
(雍岐龙, 阎生贡, 裴和中, 田建国, 杨文勇, 钒在钢中的物理冶金学基础数据, 钢铁研究学报, **10**(5), 63(1998))

19 YONG Qilong, *Second Phases in Structural Steels* (Beijing, Metallurgical Industry Press, 2006)p.275
(雍岐龙, 钢铁材料中的第二相(北京, 冶金工业出版社, 2006) p.275)